

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-315260

(P2001-315260A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	A 3 E 0 6 2
7/02	1 0 6	7/02	1 0 6 4 F 1 0 0
27/32		27/32	C 4 J 0 0 2
B 6 5 D 23/00	B R L	B 6 5 D 23/00	B R L H
	B S F		B S F H
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-385209 (P2000-385209)

(22) 出願日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-57399 (P2000-57399)

(32) 優先日 平成12年3月2日 (2000. 3. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000106726

シーアイ化成株式会社

東京都中央区京橋1丁目18番1号

(72) 発明者 佐谷 昭一

東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内

(72) 発明者 田矢 直紀

東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内

(72) 発明者 白石 明彦

東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリオレフィン系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系の熱収縮性フィルムにおいて、透明性に優れ、溶剤シールで筒状に張り合わせて筒状ラベルとすることができるので生産性に有利で、かつ、フィルムの比重が1未満であるのでP E Tとの比重分離が可能で、リサイクルに有利な熱収縮性フィルムを提供する。

【解決の手段】 少なくとも3層からなる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、両表面層はガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂で構成され、中間層はポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物から構成されており、かつ該フィルムの厚み全体に対し、両表面層の合計の厚みが10～40%、中間層の厚みが60～90%であり、該フィルムは、100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬した時の主収縮方向の熱収縮率が40%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が15%以下であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも3層からなる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、両表面層はガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂で構成され、中間層はポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物から構成されており、かつ該フィルムの厚み全体に対し、両表面層の合計の厚みが10～40%、中間層の厚みが60～90%であり、該フィルムは、100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬した時の主収縮方向の熱収縮率が35%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が15%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項2】 上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの比重は、0.97以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項3】 中間層のポリエチレン系共重合樹脂は、エチレンとC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項4】 中間層のポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂を30重量%以下の量を含むことを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項5】 上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムのリサイクル品を中間層に配合することによって、中間層のポリエチレン系オレフィン樹脂組成物は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂を含むことを特徴とする請求項4に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項6】 上記の両表面層は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂95～100重量%、ポリエチレン系共重合樹脂0～5重量%であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項7】 ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂は、 $\alpha$ -オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合体であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムからなる筒状ラベルが装着されたPETボトル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、溶剤シールによる接合によって筒状ラベルの生産が容易な熱収縮性ポリオレフィン系フィルムおよび該筒状ラベルが装着されたPETボトルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熱収縮性の筒状ラベルが装着されたPETボトルのリサイクルが近年盛んに行われている。リサイクル方法としては、一般には、回収したPETボトルを粉碎し、再生PETフレークや再生PETペレットを得る方法が採用されている。

【0003】 回収されたPETボトルは、通常、数mm～10mm角に粉碎されたものを、風力によって、ラベルの粉碎体が除去される。更に、アルミキャップ粉碎体が除去されることによってPETボトルの粉碎体から、再生PETフレークまたは再生PETペレットが得られる。

【0004】 前記した風力による選別する方法は完全ではないので、比重1未満のラベルであれば、水を使用し、比重差による選別方法が極めて簡単で処理能力も大きいので、PETボトルに装着する熱収縮性フィルムからなる筒状ラベルとして比重が1未満のものが要望されている。

【0005】 比重が1未満の熱収縮性フィルムとしては、熱収縮性オレフィン系樹脂フィルムからなる各種のフィルムが開発されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来より、筒状ラベルに加工される熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル系、ポリスチレン系、ポリエステル系、ポリオレフィン系などの各種の熱収縮性フィルムが開発されている。上記のうちポリオレフィン系以外のフィルムは、印刷されたフィルムの幅方向が円周方向になるように、一方のフィルムの端に溶剤を塗布しながら筒状に貼り合わせて加工された後、所定の長さに切り取って、ボトルに装着するラベルが得られる。

【0007】 一方、ポリオレフィン系の熱収縮性フィルムは、耐溶剤性がよいので、上記の溶剤シールで筒状に貼り合わせるができない。このため、通常、コロナ処理をした後、ウレタン系等の接着剤を用いて筒状に貼り合わせて加工される方法をとっているため、加工スピードが遅く、また1日乃至数日間、養生しないと使用できないという問題がある。

【0008】 本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン系の熱収縮性フィルムにおいて、溶剤シールで筒状に張り合わせて筒状ラベルとすることのできることで生産性に有利であり、かつ、フィルムの比重が1未満であるのでPETとの比重分離が可能で、リサイクルに有利な熱収縮性フィルムを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも3層からなる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、両表面層はガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂、中間層はポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物から構成されており、かつ該フィルムの厚み全体に対し、両表面層の合計の厚み

が10～40%、中間層の厚みが60～90%であり、該フィルムは、100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬した時の主収縮方向の熱収縮率が35%以上、主収縮方向に直交する方向の熱収縮率が15%以下であることを特徴とする。

【0010】また、本発明は、上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの比重は、0.97以下であることを特徴とする。

【0011】また、本発明は、上記の中間層のポリエチレン系共重合樹脂は、エチレンとC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>のα-オレフィンとの共重合体であることを特徴とする。

【0012】また、本発明は、中間層のポリプロピレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂を30重量%以下の量を含有することを特徴とする。

【0013】また、本発明は、上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムのリサイクル品を中間層に配合することによって、中間層のポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂を含有することを特徴とする。

【0014】上記の両表面層は、ガラス転移温度が50℃～75℃の環状オレフィン系共重合樹脂95～100重量%、ポリエチレン系共重合樹脂0～5重量%であることを特徴とする。また、溶剤シール特性やフィルムの熱収縮特性を阻害しない範囲で他の環状オレフィン系共重合体を配合することができる。

【0015】さらにまた、本発明は、上記の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムからなる筒状ラベルが装着されたPETボトルである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に詳述する。

【0017】本発明の中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物は、エチレンとC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>のα-オレフィンとの共重合体からなるポリエチレン系共重合樹脂であり、チグラ触媒系あるいはメタロセン触媒系のL-LDPEを挙げることができ、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを中間層にリサイクルをした場合、メタロセン触媒系のL-LDPEが透明性に優れているので好ましい。また、熱収縮特性や透明性を阻害しない範囲で、その他のオレフィン系樹脂や石油樹脂を配合することができる。

【0018】また、中間層に配合される石油樹脂としては、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、水素添加炭化水素等からなり、0～30重量%、好ましくは0～15重量%の範囲で配合される。30重量%を超えるとフィルム強度で低下するので好ましくない。

【0019】また、中間層に配合されるその他のオレフィン系樹脂としては、エチレン-ブテン-プロピレン共

重合樹脂、ブテン-プロピレン共重合樹脂、エチレン-ブテン-プロピレン共重合樹脂、ポリブテン樹脂、アイオノマー樹脂、高圧法LDPE樹脂、EVA樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、20重量%以下、好ましくは10重量%以下の量を配合することができる。この量を超えると透明性の低下が大きくなり好ましくない。

【0020】本発明の両表面層を構成する環状オレフィン系共重合樹脂のガラス転移温度は、50℃～75℃、好ましくは55℃～73℃の範囲である。この環状オレフィン系共重合樹脂は、炭素数2～20のα-オレフィンと環状オレフィンとのランダム共重合樹脂、或いはそのグラフト変性物を挙げることができる。上記のガラス転移温度が75℃を超えると、延伸温度が高くなりすぎて熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの熱収縮率が低下し、また50℃未満であると自然収縮が大きくなるという欠点があるので好ましくない。この環状オレフィン系共重合樹脂は、具体的には日本ゼオン社製「ゼオノア」（商品名）、三井化学社製「アペル」（商品名）、ヘキスト社製「トーパス」（商品名）として販売されており、上記のガラス転移温度の範囲のものを使用することができる。

【0021】本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを溶剤シールして筒状に加工する際に用いられる溶剤としては、n-ヘキサン、n-ペンタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられ、具体的には、シクロヘキサン/n-ヘキサン系混合溶剤が好ましく用いられる。

【0022】次に、熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの製造方法について説明する。フィルムは公知の共押出技術、延伸技術によって製造される。例えば、両表面層が環状オレフィン系共重合樹脂、中間層がポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物から構成された3層となるように、Tダイからフラット状シートを共押出し、冷却して引き取り、横方向に3～10倍テンター延伸し、必要に応じて幅方向に0～12%弛緩させつつアニールし、次いで巻き取ることにより熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが得られる。延伸は公知の同時2軸延伸法によってもよい。また、丸ダイからチューブ状シートを共押出し、チューブ状で延伸してもよいし、シートを切り開いてフラット状とし、前記したように延伸してもよい。

【0023】本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの熱収縮率は、主収縮方向35%以上、主収縮方向に直交する方向15%以下、通常、主収縮方向40%以上、主収縮方向に直交する方向10%以下である。

【0024】

【実施例】次に本発明の代表的な実施例を挙げて説明する。

【0025】本発明において使用した物性値の測定方法

は次の通りである。

〔熱収縮性オレフィン系フィルムの熱収縮率の測定〕製造されたフィルムの縦×横を100mm×100mm角に試料を切り取る。次いで、この試料を100℃のグリセリン浴に30秒間浸漬させ、すぐに冷水で冷却した後、縦方向及び横方向の長さL(mm)を測定する。そして $(100-L)/100$ を計算し、縦方向、横方向の熱収縮率とする。

【0026】〔熱収縮性オレフィン系フィルムの溶剤シール強度の測定〕製造されたフィルムの横方向の両端より10mmの位置で、シクロヘキサン10重量%、*n*-ヘキサン90重量%からなる混合溶剤を用いて溶剤シールして筒状ラベルを製造した。筒状ラベルのシール部を円周と直角方向に5mm幅に切り取り、それを島津製作所製「オートグラフ型引張試験機」にセットし、180°ピール試験でシール強度を引張速度200mm/分で測定した。評価基準は次のとおり。

- : 50g/5mm以上
- △ : 20g/5mm以上、50g/5mm未満
- × : 20g/5mm未満

【0027】〔熱収縮性オレフィン系フィルムの透明性〕製造されたフィルムをヘーズメータでヘーズ値を測定した。評価基準は次のとおり。

- : 6%未満
- △ : 6%以上、10%未満
- × : 10%以上

#### 【0028】実施例1

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂(エポリユーSP-2020、三井化学社製)84重量%、環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7、Tg:70℃、日本ゼオン社製)16重量%を、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7)100重量%を使用し、それぞれ別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、75℃×5秒間アニールし、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m)。このフィルムの物性値を表1に示す。

#### 【0029】実施例2

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂(エポリユーSP-2020、三井化学社製)80重量%、石油樹脂(アルコンP-140、荒川化学社製)10重量%、環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7、Tg:70℃、日本ゼオン社製)10重量%を、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7)100重量%を使用し、それぞれ別

の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、75℃×5秒間アニールし、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m)。このフィルムの物性値を表1に示す。

#### 【0030】実施例3

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂(エポリユーSP-2020、三井化学社製)60重量%および実施例1で製造した熱収縮性オレフィン系フィルムの粉碎品を40重量%を、両表面層として環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7)100重量%を使用し、それぞれ別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、75℃×5秒間アニールし、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m)。このフィルムは透明性も良く、その物性値を表1に示す。

#### 【0031】実施例4

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂(エポリユーSP-2020、三井化学社製)85重量%、環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7、Tg:70℃、日本ゼオン社製)15重量%を、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7)100重量%を使用し、それぞれ別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、78℃で横方向に6倍テンター延伸し、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m)。このフィルムの物性値を表1に示す。

#### 【0032】実施例5

中間層を構成するポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂(エポリユーSP-2020、三井化学社製)80重量%、石油樹脂(アルコンP-140、荒川化学社製)10重量%、環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7、Tg:70℃、日本ゼオン社製)10重量%を、両表面層として上記の環状オレフィン共重合樹脂(ゼオノアル-7)100重量%を使用し、それぞれ別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た(各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m)。このフィルムの物性値を表1に示す。

## 【0033】比較例1

実施例1で製造した熱収縮性オレフィン系フィルムにおいて、両表面層をエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エボリュースP-2020、三井化学社製）100重量%とし、60℃で横方向に6倍テンター延伸し、55℃×5秒間アニールした以外は実施例1と同様にして厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。このフィルムの物性値を表1に示す。

## 【0034】比較例2

実施例1で製造した熱収縮性オレフィン系フィルムにおいて、両表面層を環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノール-7、T<sub>g</sub>:70℃、日本ゼオン社製）80重量%、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合樹脂（エボリュースP-2020、三井化学社製）20重量%とし以外は実施例1と同様にして厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。このフィルムの物性値を表1に示す。

\*

## \*【0035】比較例3

中間層を構成するポリプロピレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物として、エチレン-プロピレンランダム共重合樹脂（S-131、三井化学社製）80重量%および環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノール-7、T<sub>g</sub>:70℃、日本ゼオン社製）20重量%を、両表面層として環状オレフィン共重合樹脂（ゼオノール-7）100重量%を使用し、それぞれ別の押出機に投入し、3層となるように220℃でTダイより押出し、40℃の冷却ロールで冷却固化させた後、80℃で横方向に6倍テンター延伸し、引き続き同テンター内で幅方向に8%弛緩させつつ、75℃×5秒間アニールし、厚さが50 $\mu$ mの熱収縮性オレフィン系フィルムを得た（各層の厚さは5 $\mu$ m/40 $\mu$ m/5 $\mu$ m）。このフィルムは透明性が悪く（ヘーズ値は、7.4%）、その物性値を表1に示す。

## 【0036】

## 【表1】

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
フィルム比重		0.94	0.94	0.94	0.94	0.95	0.92	0.93	0.92
加熱収縮率	横	44	49	43	62	70	60	48	43
	(%)縦	9	6	8	9	9	18	4	7
溶剤シール強度		○	○	○	○	○	×	△	○
ヘーズ		○	○	○	○	○	○	○	△

## 【0037】

【発明の効果】本発明の熱収縮性オレフィン系フィルムは、透明性が良好で、溶剤シールによって筒状ラベルに加工できるので、加工が簡単で加工速度も早くできる。また、全体がオレフィン系樹脂で構成されているので、※

※フィルム製造現場において不良品を中間層にリサイクルでき、印刷した筒状ラベルの比重が1より小さくできるのでPETとの分離が水による比重分離が可能なので、PETボトル用の熱収縮製の筒状ラベルとして極めて利用価値が大きい。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

B 6 5 D 23/00

C 0 8 L 23/08

//(C 0 8 L 23/08

45:00)

識別記号

B S M

F I

B 6 5 D 23/00

C 0 8 L 23/08

(C 0 8 L 23/08

45:00)

テマコード(参考)

B S M H

F ターム(参考) 3E062 AA09 AC02 DA02 DA07  
4F100 AK02A AK02B AK02C AK03A  
AK03B AK03C AK04A AK04B  
AK04C AK08C AK62C AL01A  
AL01B AL01C AL03A AL03B  
AL03C AL05C BA03 BA06  
BA10A BA10B BA16 BA25  
BA26 EH23 EJ37 GB16 GB90  
JA03 JA05A JA05B JA05C  
JA13 JL01 JL02 JL08 JL16C  
JN01 YY00 YY00A YY00B  
YY00C  
4J002 BB051 BK002